

**UNDERCOAT LAYER FOR MAGNETIC RECORDING MEDIUM**

**Patent number:** JP7192248  
**Publication date:** 1995-07-28  
**Inventor:** HAYASHI KAZUYUKI; IWASAKI KEISUKE; TANAKA YASUYUKI; OSUGI MINORU; MORII HIROKO; SAKOTA MINEKO  
**Applicant:** TODA KOGYO CORP  
**Classification:**  
- international: (IPC1-7): G11B5/704; G11B5/842  
- european:  
**Application number:** JP19930353555 19931227  
**Priority number(s):** JP19930353555 19931227

**Report a data error here**

**Abstract of JP7192248**

**PURPOSE:** To obtain a magnetic recording medium having a magnetic recording layer which consists of a thin film having low light transmissivity, good flatness and uniformity in thickness at the time of providing the magnetic recording layer on an undercoat layer. **CONSTITUTION:** This undercoat layer consisting of a coating film composition which contains a non-magnetic particle powder and a binder resin is formed on a non-magnetic substrate. The non-magnetic particle powder is produced as follows. An alkali aq. solution is added to an aq. liquid suspension contg. acicular  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles to adjust the pH value of the suspension to  $\geq 10$ , and then an aq. solution contg. Al and/or Si is added to this suspension. Subsequently, the pH of the resulting liquid suspension is adjusted to a nearly neutral value while stirring to rapidly precipitate hydroxide of Al and/or Si and thereafter the particles in the suspension is separated by filtration together with this hydroxide to obtain a mixture of the particles and the hydroxide. Then, this mixture is water washed and dried and the resulting mixture is subjected to compacting pulverization by using an edge runner to produce the objective non-magnetic particle powder consisting of the acicular  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on the surface of which oxide or hydroxide of Al and/or Si is fixed.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 1 9 2 2 4 8

(43) 公開日 平成 7 年 (1 9 9 5) 7 月 2 8 日

(51) Int. Cl. °  
G11B 5/704  
5/842

識別記号 庁内整理番号  
A 7303-5D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 1 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 5 - 3 5 3 5 5 5

(22) 出願日 平成 5 年 (1 9 9 3) 1 2 月 2 7 日

(71) 出願人 0 0 0 1 6 6 4 4 3

戸田工業株式会社

広島県広島市西区横川新町 7 番 1 号

(72) 発明者 林 一之

広島県広島市中区舟入南 4 丁目 1 番 2 号戸

田工業株式会社創造センター内

(72) 発明者 岩崎 敬介

広島県広島市中区舟入南 4 丁目 1 番 2 号戸

田工業株式会社創造センター内

(72) 発明者 田中 泰幸

広島県広島市中区舟入南 4 丁目 1 番 2 号戸

田工業株式会社創造センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体用下地層

(57) 【要約】

【目的】 表面平滑性と強度とが優れている磁気記録媒体用非磁性下地層を提供し、当該下地層の上に磁気記録層を設けた場合に、光透過率が小さく、平滑で厚みむらのない薄膜の磁気記録層を有する磁気記録媒体が得られる。

【構成】 非磁性支持体上に、針状  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子を含む水性懸濁液にアルカリ水溶液を添加して該懸濁液の pH 値を 10 以上とし、当該懸濁液に Al 又は Si 若しくは Al 及び Si を含む水溶液を添加し、攪拌しながら、この液の pH 値を中性付近に調節して Al 又は Si 若しくは Al 及び Si の水酸化物を速沈させた後、当該液中の前記粒子を水酸化物とともに濾別して前記粒子と水酸化物とからなる混合物を得、当該混合物を水洗・乾燥した後、この混合物をエッジランナーによって圧密粉碎処理をすることにより前記粒子の表面に Al 又は Si 若しくは Al 及び Si の酸化物或いは水酸化物によって固着している針状  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子からなる非磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物からなる磁気記録媒体用非磁性下地層を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性支持体上に形成される非磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物からなる磁気記録媒体用非磁性下地層において、前記非磁性粒子粉末が、針状  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子を含む水性懸濁液にアルカリ水溶液を添加して該懸濁液の pH 値を 10 以上とし、当該懸濁液に Al 又は Si 若しくは Al 及び Si を含む水溶液を添加し、攪拌しながら、この液の pH 値を中性付近に調節して Al 又は Si 若しくは Al 及び Si の水酸化物を速沈させた後、当該液中の前記粒子を水酸化物とともに濾別して前記粒子と水酸化物とからなる混合物を得、当該混合物を水洗・乾燥した後、この混合物をエッジランナーによって圧密粉碎処理をすることにより前記粒子の表面に Al 又は Si 若しくは Al 及び Si の酸化物或いは水酸化物が固着している針状  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子からなる非磁性粒子粉末であることを特徴とする磁気記録媒体用非磁性下地層。

【請求項 2】 非磁性支持体上に形成される非磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物からなる磁気記録媒体用非磁性下地層において、前記非磁性粒子粉末が、針状  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子を含む水性懸濁液にアルカリ水溶液を添加して該懸濁液の pH 値を 10 以上とし、当該懸濁液に Al 又は Si 若しくは Al 及び Si を含む水溶液を添加し、攪拌しながら、この液の pH 値を中性付近に調節して Al 又は Si 若しくは Al 及び Si の水酸化物を速沈させた後、当該液中の前記粒子を水酸化物とともに濾別して前記粒子と水酸化物とからなる混合物を得、当該混合物を水洗・乾燥した後、この混合物をエッジランナーによって圧密粉碎処理をすることからなる非磁性粒子粉末において、前記粒子を含む水性懸濁液にアルカリ水溶液を添加して該懸濁液の pH 値を 10 以上とする操作から前記混合物をエッジランナーによって圧密粉碎処理をする操作までを、少なくとも 2 回以上繰り返すことにより前記粒子の表面に Al 又は Si 若しくは Al 及び Si を含む酸化物或いは水酸化物が固着している針状  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子粉末からなる非磁性粒子粉末であることを特徴とする磁気記録媒体用非磁性下地層。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、表面平滑性が優れた磁気記録媒体用非磁性下地層に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、ビデオ用、オーディオ用磁気記録再生用機器の長時間記録化、小型軽量化が進むにつれて、磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体に対する高性能化、即ち、高密度記録化、低ノイズ化の要求が益々強まっている。

【0003】 殊に、近時におけるビデオテープの高画像高画質化に対する要求は益々強まっており、従来のビデオテープに比べ、記録されるキャリアー信号の周波数が

益々高くなっている。即ち、短波長領域に移行しており、その結果、磁気テープの表面からの磁化深度が著しく浅くなっている。

【0004】 そこで、短波長信号に対しても高出力特性、殊に、S/N 比を向上させる為の努力がなされており、この事実は、例えば、株式会社総合技術センター発行「磁性材料の開発と磁粉の高分散化技術」（1982 年）第 74 頁の「……記録再生の特性において、電磁変換特性の面、即ちノイズ低減、S/N 比、感度、周波数特性の向上、並びに出力変動の低減等の高密度記録ための要因を克服するために課せられる磁性塗膜層の設計上の大きな課題は、（1）磁性粒子の均一分散並びに磁場配向性の向上、（2）塗膜中の磁性粒子の高充填率化、（3）表面平滑性に優れ、厚みむらがないという点である。……」なる記載及び同第 312 頁の「……塗布型テープにおける高密度記録のための条件は、短波長信号に対して、低ノイズで高出力特性を保持できることであるが、その為には保磁力 H<sub>c</sub> と残留磁化 B<sub>r</sub> が……共に大きいことと塗布膜の厚みがより薄いことが必要である。……」なる記載の通りである。

【0005】 磁気記録層の薄膜化が進む中で、いくつかの問題が生じている。第一に、磁気記録層の平滑化と厚みむらの問題であり、周知の通り、磁気記録層を平滑で厚みむらがないものとするためには、ベースフィルムの表面もまた平滑でなければならない。この事実は、例えば、工学情報センター出版部発行「磁気テープヘッド走行系の摩擦摩耗発生要因とトラブル対策—総合技術資料集（—以下、総合技術資料集という—）」（昭和 62 年）第 180 及び 181 頁の「……硬化後の磁性層表面粗さは、ベースの表面粗さ（バック面粗さ）に強く依存し両者はほぼ比例関係にあり、……磁性層はベースの上に塗布されているからベースの表面を平滑にすればするほど均一で大きなヘッド出力が得られ S/N が向上する。……」なる記載の通りである。

【0006】 第二に、ベースフィルムもまた磁性層の薄膜化と同様に薄膜化が進んでおり、その結果、ベースフィルムの強度が問題となってきた。この事実は、例えば、前出「磁性材料の開発と磁粉の高分散化技術」第 77 頁の「……高密度記録化が今の磁気テープに課せられた大きなテーマであるが、このことは、テープの長さを短くしてカセットを小型化していく上でも、また長時間記録に対しても重要となってくる。このためにはフィルムベースの厚さを減らすことが必要な訳である。……このように薄くなるにつれてテープのスティフネスが急激に減少してしまうためレコーダーでのスムーズな走行がむずかしくなる。ビデオテープの薄型化にともない長手方向、幅方向両方向に渡ってのこのスティフネスの向上が大いに望まれている。……」なる記載の通りである。

【0007】 第三に、磁性粒子の微粒子化と磁気記録層

10

20

30

40

50

の薄膜化とによって光透過率が大きくなるという問題である。即ち、磁気テープ、特にビデオテープ等の磁気記録媒体の走行の停止は、磁気記録媒体の光透過率の大きい部分をビデオデッキによって検知することにより行われている。磁気記録媒体の薄膜化や磁気記録層中に分散されている磁性粒子粉末の超微粒子化に伴って磁気記録層全体の光透過率が大きくなるとビデオデッキによる検知が困難となる為、磁気記録層にカーボンブラック等を添加して光透過率を小さくすることが行われている。そのため、現行のビデオテープにおいては磁気記録層への

【0008】尚、非磁性支持体上に非磁性粉末を結合剤中に分散させてなる下層を少なくとも一層設けてなる磁気記録媒体に関する先行技術として特開昭 6 3 - 1 8 7 4 1 8 号公報、特開平 4 - 1 6 7 2 2 5 号公報及び特開平 5 - 1 8 2 1 7 7 号公報等が挙げられる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】前述の通り、磁気記録層の薄膜化によって光透過率が大きくなるという問題を解決するためには、磁気記録層にカーボンブラック等の

【0010】しかし、非磁性のカーボンブラック等の添加は、高密度記録化を阻害するばかりでなく、薄膜化をも阻害しており、磁気テープの表面からの磁化深度を浅くして、磁気テープの薄膜化をより進めるためには、磁気記録層に磁性粒子粉末以外の非磁性粒子粉末を添加することは望ましくない。

【0011】そこで、前掲特開昭 6 3 - 1 8 7 4 1 8 号公報に記載された方法においては、非磁性支持体上に非磁性粉末を結合剤中に分散させてなる下層を少なくとも一層設けることにより、光透過率を改善するとともに表面性の悪化や電磁変換特性を劣化させる等の問題を解決したとされている。

【0012】同公報には、非磁性粉末として多くの物質が記載されており、また、粒子径としても非常に広い範囲の粒状または針状の粒子粉末が使用できるとされている。

【0013】本発明者は、それらの非磁性粒子粉末をそれぞれ検討したところ、粒状の非磁性粒子粉末を用いた場合は、勿論、針状の非磁性粒子粉末を用いた場合においても、表面平滑性や強度が未だ不十分であることが判った。

【0014】また、前掲特開平 4 - 1 6 7 2 2 5 号公報の実施例に開示されている針状  $\alpha\text{-FeOOH}$  を用いた場合には、針状  $\alpha\text{-FeOOH}$  粒子表面に多くの結晶水を含んでいるために、結合剤樹脂や溶剤とのなじみが悪く、所望の分散度が得られ難い。

【0015】非磁性下地層において高い表面平滑性を得るには、非磁性粒子粉末を結合剤樹脂中に極めて光度に分散させる必要がある。非磁性粒子粉末、結合剤樹脂及

び溶剤等からなる非磁性下地層用塗料の分散性については、前出「分散・凝集の解明と応用技術」第 9 4 ~ 9 6 頁の「……天然および合成高分子の多くは、コロイド粒子の表面に吸着して厚い吸着層を形成するので、分散系の安定性に大きな影響を与える。……高分子の分子量

(M) と飽和吸着量 (As) の間には一般に次の関係が成立する。  $As = K \cdot M^{\alpha}$  (出願人：注：式中の  $\alpha$  は  $\alpha$  の意である。) ここで K、 $\alpha$  は系特有の定数で、特に  $\alpha$  は分子量依存パラメーターと呼ばれ、吸着層の構造によって 0 から 1 まで変化する。……  $\alpha = 1$  のときは、高分子は分子末端で吸着しており、As は分子量 (M) に比例する。この系では高分子は粒子表面に林立した最も厚い吸着層を作るので、強い立体反発効果を示し、より効果的に分散系の安定性に寄与する。……」なる記載の通り、分子量依存パラメーター  $\alpha$  (以下、 $\alpha$  で示す。) で表すことができる。

【0016】この  $\alpha$  は、前掲特開平 5 - 1 8 2 1 7 7 号公報に記載されているような  $\alpha$  酸化鉄等の無機質粉末の粒子表面を Al、O、や Si O、等の無機酸化物で被覆する方法では 0.40 ~ 0.45 程度であり、また、前掲特開平 4 - 1 6 7 2 2 5 号公報のように被覆処理を行わないものは 0.28 ~ 0.34 程度であることがわかった。

【0017】そこで、本発明は、 $\alpha$  が 0.50 よりも大きく分散性に優れた  $\alpha\text{-FeO}$  粒子粉末を用いることによって、表面平滑性と強度とが優れている磁気記録媒体用非磁性下地層を提供し、当該下地層の上に磁気記録層を設けた場合に、光透過率が小さく、平滑で厚みむらのない薄膜の磁気記録層が得られることを技術的課題とする。

【0018】

【課題を解決する為の手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0019】即ち、本発明は、非磁性支持体上に形成される非磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物からなる磁気記録媒体用非磁性下地層において、前記非磁性粒子粉末が、針状  $\alpha\text{-FeO}$ 、 $\alpha\text{-FeO}$  粒子を含む水性懸濁液にアルカリ水溶液を添加して該懸濁液の pH 値を 10 以上とし、当該懸濁液に Al 又は Si 若しくは Al 及び Si を含む水溶液を添加し、攪拌しながら、この液の pH 値を中性付近に調節して Al 又は Si 若しくは Al 及び Si の水酸化物を速沈させた後、当該液中の前記粒子を水酸化物とともに濾別して前記粒子と水酸化物とからなる混合物を得、当該混合物を水洗・乾燥した後、この混合物をエッジランナーによって圧密粉碎処理をすることにより前記粒子の表面に Al 又は Si 若しくは Al 及び Si の酸化物或いは水酸化物が固着している針状  $\alpha\text{-FeO}$ 、 $\alpha\text{-FeO}$  粒子からなる非磁性粒子粉末であることを特徴とする磁気記録媒体用非磁性下地層である。

【0020】また、本発明は、前記粒子を含む水性懸濁

10

20

30

40

50

液にアルカリ水溶液を添加して該懸濁液の pH 値を 10 以上とする操作から前記混合物をエッジランナーによって圧密粉碎処理をする操作までを、少なくとも 2 回以上繰り返すことにより前記粒子の表面に Al 又は Si 若しくは Al 及び Si を含む酸化物或いは水酸化物が固着している針状  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒子粉末からなる非磁性粒子粉末であることを特徴とする磁気記録媒体用非磁性下地層である。

【0021】次に、本発明実施にあたっての諸条件について述べる。

【0022】本発明における針状  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒子粉末は、通常の①第一鉄塩水溶液に当量以上水酸化アルカリ水溶液を加えて得られる水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液を pH 11 以上に 80℃ 以下の温度で酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイト粒子を生成させる方法、②第一鉄塩水溶液と炭酸アルカリ水溶液とを反応させて得られる FeCO<sub>3</sub> を含む懸濁液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより紡錘状を呈したゲータイト粒子を生成させる方法、③第一鉄塩水溶液に当量未満の水酸化アルカリ水溶液又は炭酸アルカリ水溶液を添加して得られる水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイト核粒子を生成させ、次いで、該針状ゲータイト核粒子を含む第一鉄塩水溶液に、該第一鉄塩水溶液中の Fe<sup>2+</sup> に対し当量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加した後、酸素含有ガスを通気して前記針状ゲータイト核粒子を成長させる方法及び④第一鉄水溶液と当量未満の水酸化アルカリ又は炭酸アルカリ水溶液を添加して得られる水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイト核粒子を生成させ、次いで、酸性乃至中性領域で前記針状ゲータイト核粒子を成長させる方法等により得られた針状ゲータイト粒子を前駆体粒子とする。

【0023】尚、ゲータイト粒子の生成反応中に、粒子粉末の特性向上等の為に通常添加されている Ni、Zn、P、Si 等の異種元素が添加されていても支障はない。

【0024】前駆体粒子である針状ゲータイト粒子を 200～500℃ の温度範囲で脱水するか、必要に応じて、更に 350～800℃ の温度範囲で加熱処理により焼きなましをして針状  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒子を得る。

【0025】尚、脱水又は焼きなましされる針状ゲータイト粒子の表面に P、Si、B、Zr、Sb 等の焼結防止剤が付着していても支障はない。

【0026】350～800℃ の温度範囲で加熱処理により焼きなましをするのは、脱水されて得られた針状  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒子の粒子表面に生じている空孔を焼きなましにより、粒子の極表面を熔融させて空孔をふさいで平滑な表面状態とさせることが好ましいからである。

【0027】本発明において、針状  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒子を含む水性懸濁液にアルカリ水溶液を添加して該懸濁液の pH 値を 10 以上とした後に、Al 又は Si 若しくは Al 及び Si を含む水溶液を添加するのは、水性懸濁液中における粒子同士の電氣的反撥を利用して、充分且つ均一に混合するためである。

【0028】pH 値を 10 以上にする為のアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水等の水溶液を用いることができる。

10 【0029】Al を含む水溶液としては、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム等のアルミン酸アルカリ、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩等の水溶液を用いることができる。

【0030】Al を含む前記化合物の添加量は、針状  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒子粉末に対し、Al 換算で 0.01～20.0 重量% である。0.01 重量% 未満の場合には、結合剤樹脂中における分散性が不十分である。20.0 重量% を越える場合にも本発明の目的とする効果を得られるが、それ以上では効果が飽和するために工業的ではなくなる。目的物の分散性を考慮した場合、0.05～10.0 重量% が好ましい。

20 【0031】Si を含む水溶液としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、コロイダルシリカ、3 号水ガラス等の水溶液を用いることができる。

【0032】Si を含む前記化合物の添加量は、針状  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒子粉末に対し、SiO<sub>2</sub> 換算で 0.01～20.0 重量% である。0.01 重量% 未満の場合には、結合剤樹脂中における分散性が不十分である。20.0 重量% を越える場合にも本発明の目的とする効果を得られるが、それ以上では効果が飽和するために工業的ではなくなる。目的物の分散性を考慮した場合、0.05～10.0 重量% が好ましい。

30 【0033】本発明において Al 及び Si を含む混合水溶液を添加する場合には、針状  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒子粉末に対し、Al 換算と SiO<sub>2</sub> 換算との総量で 0.01～20.0 重量%、好ましくは 0.05～10.0 重量% である。

【0034】尚、針状  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒子を含む水性懸濁液にアルカリ水溶液を添加して該懸濁液の pH 値を 10 以上とする操作から前記混合物をエッジランナーによって圧密粉碎処理をする操作までを、少なくとも 2 回以上繰り返す場合の Al や Si を含む化合物の 1 回当りの添加量は、前記各添加量の総量を考慮して行えばよく、好ましくはそれぞれ 0.05～10.0 重量% である。

【0035】また、本発明において Al や Si の化合物を水溶液として用いるのは、pH 値が 10 以上の針状  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒子を含む懸濁液中において充分かつ均一に混合するためであるが、Al や Si の化合物を結晶塩として添加し、当該懸濁液中で充分に溶解・混合させる

こともできる。

【0036】本発明においては、pH値が10以上の針状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を含む懸濁液にAlやSiの化合物を含む水溶液を添加し、当該懸濁液を攪拌しながら急速にpHを中性付近(pH6.5~8.5)に調整することにより、AlやSiの略全量を各水酸化物として速沈させて針状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子と水酸化物とからなる混合物とする。

【0037】速沈させる時間としては1~10分間の範囲である。10分間を越える場合は、針状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の粒子表面にAlやSiの水酸化物が層状に形成されることもある。従って、速沈後は速やかに濾別する。1分間未満でもよいがAlやSiの水酸化物として析出させ充分に混合させる場合には1分間程度はかかる。

【0038】pHを調整する為の酸としては、硫酸、塩酸、酢酸、硝酸、炭酸ガス等を使用することができる。

【0039】尚、本発明においては、磁気記録媒体用非磁性下地層における塗膜の乾燥後の残存溶剤量を少なくして強度と耐久性を向上させる場合には、AlやSiに加えて、Zn、Co、Ni、V、Mg、Ca、Sr、Ba、Bi、P等から選ばれる化合物を添加することがより好ましい。また、機械的強度(すり傷特性)と摩擦係数を低減させて走行耐久性を向上させる場合には、AlやSiに加えて、Zr、Ti、Hf、Mo等から選ばれる化合物を添加することがより好ましい。また、表面抵抗値を低くして表面平滑性や帯電性を向上させる場合には、AlやSiに加えて、Sn、Sb、Ag、Pd、Cu、Fe等から選ばれる化合物を添加することがより好ましい。これらの各化合物はそれぞれの元素の硫酸塩、塩化物、硝酸塩及び酢酸塩等の水可溶性塩を用いることができる。

【0040】これらの各化合物は、添加する目的とその元素の性質に応じて、適宜、組み合わせて添加すればよく、その添加量は、針状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子粉末に対し、各元素換算で0.01~20.0重量%である。0.01重量%未満の場合には、結合剤樹脂中における分散性が不十分である。20.0重量%を越える場合にも本発明の目的とする効果を得られるが、それ以上では効果が飽和するために工業的ではなくなる。目的物の分散性を考慮した場合、0.05~10.0重量%が好ましい。

【0041】また、略全量を水酸化物として沈澱とした後の洗浄によって溶出することもある前記化合物のうちCa、Sr、Baについては以下の操作を行うことが望ましい。Caは炭酸ガス以外の前記酸で中和した場合には、pH調整した後に若干の炭酸ガスを吹き込んでバブリングすることによりCaイオンをCaCO<sub>3</sub>として溶出しにくくすることもできる。Srも炭酸ガス以外の前記酸で中和した場合には、pH調整した後に若干の炭酸

ガスを吹き込んでバブリングすることによりSrイオンをSrCO<sub>3</sub>として溶出しにくくすることもできる。Baは硫酸で中和することが望ましく、硫酸以外の前記酸で中和した場合には、pH調整後に再び硫酸を用いてBaSO<sub>4</sub>として溶出しにくくすることが良い。

【0042】また、本発明において針状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子と水酸化物とからなる混合物を濾別、水洗、乾燥する方法は、常法に従って行なえばよい。

【0043】尚、前記混合物は、共に相互作用によって存在しているので、濾別・水洗・乾燥を通常通り行なうことができ、特に作業性が悪くなるということはない。

【0044】本発明における圧密粉碎処理に用いるエッジランナーとしては、(株)松本鍛造鉄工所製の「サンドミル」や新東工業(株)製の「ミックスマラー」等を用いることができる。

【0045】エッジランナーの線加重は15~80kg/cmであり、より好ましくは30~60kg/cmである。15kg/cm未満の場合には、摩砕による剪断力が弱すぎる為、メカノケミカル効果が得られない。80kg/cmを越える場合には、摩砕による剪断力が強すぎて、粒子そのものを破壊してしまう恐れがある。また、処理時間は15~120分間であり、好ましくは30~60分間である。

【0046】本発明においては、針状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子と水酸化物とからなる混合物をエッジランナーによって圧密粉碎処理するまでの操作を少なくとも2回以上、好ましくは2~5回繰り返してもよい。5回を越える場合にも効果は得られるが、効果が飽和する傾向にあり、また工業的ではなくなる。

【0047】本発明においては、表面処理された針状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の平均長軸径が0.05~0.25 $\mu$ m、短軸径が0.010~0.035 $\mu$ m、粒度分布が幾何標準偏差で1.40以下及び軸比(長軸径/短軸径以下同じ)が2~20である。

【0048】平均長軸径が0.05 $\mu$ m未満の場合には、結合剤樹脂中における分散が困難となる為に好ましくない。平均長軸径が0.25 $\mu$ mを越える場合には、粒子サイズが大きすぎる為、表面平滑性を害するので好ましくない。

【0049】平均短軸径が0.010 $\mu$ m未満の場合には、結合剤樹脂中における分散が困難となる為に好ましくない。平均短軸径が0.035 $\mu$ mを越える場合には、粒子サイズが大きすぎる為、表面平滑性を害するので好ましくない。

【0050】粒度分布が幾何標準偏差で1.40を越える場合には、存在する粗大粒子が塗膜の表面平滑性に悪影響を与える為に好ましくない。

【0051】軸比が2未満の場合には、所望の塗膜強度が得られ難くなる為に好ましくない。軸比が20を越える場合には、粒子同士の相互作用が増大し、分散に悪影

響を与える為に好ましくない。

【0052】本発明における結合剤樹脂としては、現在、磁気記録媒体の製造にあたって汎用されている塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ウレタン樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルマレイン酸ウレタンエラストマー、ブタジエンアクリロニトリル共重合体、ポリビニルブチラール、ニトロセルロース等セルロース誘導体、ポリエステル樹脂、ポリブタジエン等の合成ゴム系樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイソシアネートポリマー、電子線硬化型アクリルウレタン樹脂等とその混合物を使用することができる。また、各結合剤樹脂には $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OPO_3M$ 、 $-NH_2$ 等の極性基（但し、 $M$ は $H$ 、 $Na$ 、 $K$ である。）が含まれていてもよい。

【0053】本発明に係る磁気記録媒体用非磁性下地層は、非磁性支持体上に表面処理した針状 $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物を塗布し塗膜を形成することにより得られる。尚、非磁性下地層に、通常の磁気記録媒体の製造に用いられる潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤等を添加しても支障はない。

【0054】非磁性支持体としては、現在、磁気記録媒体に汎用されているポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等の合成樹脂フィルムおよびアルミニウム、ステンレス等金属の箔や板および各種の紙を使用することができる。

【0055】本発明における非磁性支持体上に塗膜組成物を塗布して乾燥させた後の下地層の塗膜厚さは、 $1 \sim 10 \mu m$ の範囲である。 $1 \mu m$ 未満の場合には、ベースフィルムの表面粗さを改善することができないばかりか、強度も不十分である。 $10 \mu m$ を越えてもよいが、薄膜の磁気記録媒体を得るためには $10 \mu m$ 以下とする必要があり、好ましくは $2 \sim 4 \mu m$ の範囲である。

【0056】本発明に係る磁気記録媒体用非磁性下地層の上に、磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物を塗布し磁気記録層を形成することにより磁気記録媒体とすることができる。

【0057】磁気記録層中には、通常用いられる潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤等を添加してもよい。

【0058】磁気記録層における磁性粒子粉末としては、マグヘマイト粒子粉末、マグネタイト粒子粉末、マグヘマイトとマグネタイトとの中間酸化物であるベルトライド化合物粒子粉末等の磁性酸化鉄粒子粉末、これらの磁性酸化鉄粒子粉末に $Fe$ 以外の $Co$ 、 $Al$ 、 $Ni$ 、 $P$ 、 $Zn$ 、 $Si$ 、 $B$ 等の異種元素を含有させた粒子若しくはこれら磁性酸化鉄粒子に $Co$ 等を被着させた粒子、鉄を主成分とする金属磁性粒子、鉄以外の $Co$ 、 $Al$ 、 $Ni$ 、 $P$ 、 $Zn$ 、 $Si$ 、 $B$ 等を含有する鉄合金磁性粒子、板状 $Ba$ フェライト粒子粉末並びにこれに保磁力低

減剤である2価金属（ $Co$ 、 $Ni$ 、 $Zn$ 等）と4価金属（ $Ti$ 、 $Sn$ 、 $Zr$ 等）とを含有させた板状複合フェライト粒子粉末等のいずれも用いることができる。また、磁性粒子粉末は、針状、紡錘状、立方状、板状等のいずれであってもよい。

【0059】磁気記録層における結合剤樹脂には、前記下地層を形成するのに用いたものを用いることができる。

【0060】

【作用】本発明に係る磁気記録媒体用非磁性下地層は、表面平滑性と強度とが優れているので、その表面に磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物を塗布して磁気記録媒体とした場合において光透過率が小さく、その表面が平滑で厚みむらのない強度に優れた薄膜の磁気記録層が得られる。

【0061】本発明に係る磁気記録媒体用非磁性下地層が表面平滑性と強度とが優れているのは次の理由による。

【0062】即ち、前出「総合技術資料集」第339頁の「…針状の $\alpha-Fe_2O_3$ のような棒状とみなされる顔料粒子はコーティングするときにせん断力がかかる塗り方をすると、支持体に平行に配列する。…支持体に平行な棒状粒子は垂直な場合よりも隠ぺい力や光沢が大きく、光や気体の透過性は少ない。なお、この顔料の配列の差は塗膜の力学的性質にも影響を及ぼし、支持体に水平なほど引張り強さは大きく伸びは小さくなる。…」なる記載の通り、針状粒子は塗布時に配向させることができ、配向させた針状粒子は光透過率が小さくなり、表面平滑性と強度とが向上することがわかっている。

【0063】しかしながら、前出「総合技術資料集」第343頁の「…磁性粉粒子の分散性が悪いと、表面の平滑性も悪くなるが、配向性にも影響して磁気特性を低下させる。…」なる記載の通り、粒子粉末の分散性が問題となっている。

【0064】本発明者は、表面平滑性と強度とを向上させることができる非磁性針状粒子粉末を種々検討した結果、磁気記録媒体用非磁性下地層に用いる非磁性粒子粉末も磁気記録層に使用されている磁性粒子粉末と同じ酸化鉄粒子粉末である方がベースフィルムに塗布して形成する場合に結合剤樹脂とのなじみが増し接着性や耐久性も高く良好なものが得られると考え、非磁性の針状 $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子を選定した。

【0065】しかし、針状 $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子を結合剤樹脂中に分散させて塗布しただけでは配向が充分ではなく、十分な表面平滑性が得られず、強度もでないことがわかったので、針状 $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子を結合剤樹脂中に分散させやすい粒子とするために種々検討した。

【0066】まず、分散性について述べると、前述した通り、前掲特開平5-182177号公報記載の方法に



よって粒子表面をAl化合物やSi化合物で被覆した $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒子粉末の $\alpha$ が0.40~0.45程度と低い理由としては、同公報の「……表面処理層は、目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般的には好ましい。……」なる記載の通り、Si化合物やAl化合物を粒子表面に均質で密に被覆するために、当該化合物の水酸化物を比較的長時間かけて析出させて被覆しているため、粒子表面における高分子の吸着点が少ないために、当該粒子粉末を高分子樹脂中に分散させた時の分散性が不十分となったのではないかと考えた。

【0067】尚、比較的長時間かけて析出させて均一に被覆していることについては、利用分野は異なるが、例えば、前掲特公昭54-7292号公報の各実施例における「……徐々に添加する。添加終了後約30分間更に攪拌を続けた……」なる記載や前掲特開昭51-47923号公報及び特開昭51-66320号公報の各実施例における「……中和後1時間攪拌した……」なる記載の通り、比較的長時間かけて酸化鉄粒子の粒子表面に被覆することが一般的な方法である。

【0068】そこで、本発明者は、針状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒子の表面における高分子の吸着点をできるだけ多くすることにより、高分子の吸着層の厚みが大きくなる方法について検討をした。

【0069】その結果、本発明においては、Al又はSi若しくはAl及びSiの酸化物或いは水酸化物の超微粒子を針状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒子の表面にできるだけ多く、しかも、化学的に吸着させる必要があるのではないかと考え、これら粒子を含む懸濁液中にAl又はSi若しくはAl及びSiの水酸化物の超微粒子を均一に析出・混合させ、その混合物を圧密処理することによるメカノケミカル効果によって、粒子表面にAl又はSi若しくはAl及びSiの酸化物或いは水酸化物の超微粒子を緊密に固着することができたので、 $\alpha$ を0.50以上、殊に0.50乃至0.70程度と大きくすることができた。これは、粒子表面における高分子の吸着点を多くすることができた結果と考えている。

【0070】殊に、針状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒子の表面にAl又はSi若しくはAl及びSiの酸化物或いは水酸化物を固着させた場合には、結合剤樹脂とのなじみにおいて大きな効果があり、前記化合物を固着した針状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒子と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物中での分散性もよく、ベースフィルム上に塗布した場合には、ベースフィルム上で機械的配向がスムーズに行われるので、得られた磁気記録媒体用非磁性下地層は、表面平滑性が優れており、強度も優れていることがわかった。

【0071】さらに、検討を進めた結果、針状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒子が平均長軸径0.05~0.25 $\mu$ m、平均短軸径0.010~0.035 $\mu$ m、粒度分布が幾何標準偏差で1.40以下及び軸比2~20である場合に

は、得られた磁気記録媒体用非磁性下地層は、より表面平滑性が優れており、強度も優れていることがわかった。

【0072】このような結果が得られたのは、針状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒子の表面にAl又はSi若しくはAl及びSiの酸化物或いは水酸化物を固着したことにより結合剤樹脂とのなじみがよくなり分散性が向上したことによるものと考えている。

【0073】尚、特開昭62-295217号公報には、Si、CrおよびAlの少なくとも1種の元素を含む化合物にて粒子表面が被覆された $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末が磁性層に含有させている磁気記録媒体が開示されているが、この場合には非磁性のカーボンブラック等を添加する場合と同様に、高密度記録化を阻害するばかりでなく、薄膜化をも阻害している。従って、前述の通り、磁気テープの表面からの磁化深度を浅くして、磁気テープの薄膜化が不十分となる。

【0074】

【実施例】次に、実施例並びに比較例により、本発明を説明する。

【0075】尚、以下の実施例並びに比較例における粒子の平均長軸径、平均短軸径、軸比は、いずれも電子顕微鏡写真から測定した数値の平均値で示した。

【0076】粒子の粒度分布は、以下の方法により求めた幾何標準偏差値( $\sigma_g$ )で示した。即ち、12万倍の電子顕微鏡写真に写っている粒子350個の長軸径を測定し、その測定値から計算して求めた粒子の実際の長軸径と個数から統計学的手法に従って対数正規確率紙上に横軸に粒子の長軸径を、縦軸に等間隔にとった長軸径区間のそれぞれに属する粒子の累積個数を百分率でプロットする。そして、このグラフから粒子の個数が50%及び84.13%のそれぞれに相当する長軸径の値を読みとり、幾何標準偏差値( $\sigma_g$ )=個数50%の時の長軸径( $\mu$ m)/個数84.13%の時の長軸径( $\mu$ m))に従って算出した値で示した。

【0077】また、比表面積はBET法により測定した値で示した。

【0078】針状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒子に固着又は被覆されたAl、Si、Zn、Mg、P、Zr、Ti、Sb等の化合物の各元素量は蛍光X線分析により測定した。

【0079】本発明における分散性の評価は、 $\alpha$ の値により行い、 $\alpha$ の値は、分子量の異なるバインダー(M=15000, 28000, 42000)を用いて、常法によりゲータイト粒子粉末又はヘマタイト粒子粉末へのそれぞれのバインダーの飽和吸着量(As)を測定し、得られたAsとMとを両対数表にプロットすることにより直線関係が得られ、その直線の傾きより $\alpha$ の値を求めた。

【0080】光沢は、「グロスメーター UGV-5 D」((株)島津製作所製)を用いて塗膜の45°光沢

10

20

30

40

50



を測定して求めた。

【0081】表面粗度  $R_a$  は、「Surfcom-575A」(東京精密(株)製)を用いて塗布膜の中心線平均粗さを測定した。

【0082】塗膜強度は、「オートグラフ」((株)島津製作所製)を用いて塗膜のヤング率を測定して求めた。ヤング率は市販ビデオテープ「AVT-120(JVC製)」との相対値で表した。相対値が高いほど良好であることを示す。

【0083】磁気特性は、「振動試料型磁力計VSM-3S-15」(東英工業(株)製)を使用し、外部磁場10kOeまでかけて測定した。

【0084】磁気シートの光透過率は、「光電分光光度計UV-2100」((株)島津製作所製)を用いて測定した線吸収係数で示した。線吸収係数は次式で定義され、値が大きい程、光を透しにくいことを示す。

線吸収係数 ( $\mu m^{-1}$ ) =  $\ln(1/t)/FT$   
 $t$ :  $\lambda = 900 nm$  における光透過率 (-)

$FT$ : 測定に用いたフィルムの塗膜組成物層の厚み ( $\mu m$ )

尚、線吸収係数が1.2以上(膜厚4.0 $\mu m$ )であれば、VHS規格で定められている光透過率0.8%以下を満足させることができる。

【0085】<針状 $\alpha-Fe_2O_3$ の生成>

実施例1~8及び比較例1~7;

【0086】実施例1

針状 $\alpha-FeOOH$ 粒子粉末(平均長軸径0.20 $\mu m$ 、平均短軸径0.019 $\mu m$ 、軸比10.5、BET比表面積134.4 $m^2/g$ )10kgを一端開放型レトルト容器中に投入し、回転駆動させながら空気中で500℃で75分間加熱脱水し、更に630℃で100分間焼きなまし処理を行い針状 $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子粉末を得た。

【0087】得られた針状 $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子粉末は平均長軸径が0.13 $\mu m$ 、平均短軸径が0.023 $\mu m$ 、軸比が5.7であった。

【0088】次いで、得られた $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子粉末6kgを水中に攪拌・混合し、ラインミル型粉砕機(ホモミックラインミル:特殊機工業(株)製)により湿式粉砕を行い $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子を含む懸濁液を得た。

【0089】当該懸濁液を攪拌しながら0.1mol/lのNaOH水溶液をpH値が10.5になるまで添加した。上記混合懸濁液を攪拌・混合した後、1.0mol/lのアルミン酸ソーダ水溶液6667ml( $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子粉末に対しAl換算で3.00wt%に該当する。)を添加して攪拌・混合した。次いで、当該懸

濁液を攪拌しながら1.0mol/lのHCl水溶液を添加してpH値を7.1に調整した。その時の所要時間は5分であった。直ちに、常法により濾別・水洗・乾燥して針状 $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子粉末を得た。

【0090】得られた針状 $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子粉末5kgをエッジランナー「MPUV-2型」((株)松本鋳造鉄工所製)に投入して線荷重60kg/cmで60分間圧密粉砕を行なった。

【0091】得られた針状 $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子粉末はAl固着量が2.99重量%であって、 $\alpha$ は0.55であった。

【0092】更に、得られた針状 $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子粉末4.5kgを再び水に混合・攪拌した後、0.1mol/lのNaOH水溶液を加えてpH値を11.0とした。

次いで3号水ガラス溶液311.4g( $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子粉末に対しSiO<sub>2</sub>換算で2.00wt%に該当する。)を添加して攪拌・混合して懸濁液を得た。次いで、当該懸濁液を攪拌しながら1.0mol/lのHCl水溶液を用いてpH値を7.5に調整した。その時の所要時間は4分であった。直ちに、常法により濾別・水洗・乾燥して針状 $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子粉末を得た。

【0093】得られた針状 $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子粉末4kgをエッジランナー「MPUV-2型」((株)松本鋳造鉄工所製)に投入して線荷重60kg/cmで30分間圧密粉砕を行なった。

【0094】得られたAl化合物とSi化合物とが固着された針状 $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子粉末の平均長軸径が0.13 $\mu m$ 、平均短軸径が0.023 $\mu m$ 、軸比が5.7、粒度分布は幾何標準偏差が1.36であり、BET比表面積が59.8 $m^2/g$ であった。また、粉末のpH値が7.8、 $\alpha$ は0.58であった。

【0095】実施例2~8及び比較例1~7

被処理粒子粉末の種類、脱水処理の温度及び時間、焼きなまし処理の温度及び時間、添加する化合物の種類及び添加量、処理pH、添加・攪拌の調整時間、圧密処理の線荷重と時間及び処理回数を種々変えた以外は、実施例1と同様にしてAl、Si、その他の化合物が固着された針状 $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子を生成させた。

【0096】尚、比較例6は針状ゲータイト粒子であり、比較例7はマグネタイト粒子を焼成して得られた針状 $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子である。

【0097】この時の主要製造条件及び諸特性を表1乃至表4に示す。

【0098】

【表1】

針 状 $\alpha$ - F e : O : 粒 子 粉 末 の 生 成												
実施例 及び 比較例	針状ゲータイト粒子				脱水処理		焼きなまし処理		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の特性			
	長 軸 径 ( $\mu$ m)	短 軸 径 ( $\mu$ m)	軸 比 (-)	BET 比表面積 ( $m^2/g$ )	温度 ( $^{\circ}$ C)	時間 (分)	温度 ( $^{\circ}$ C)	時間 (分)	長 軸 径 ( $\mu$ m)	短 軸 径 ( $\mu$ m)	軸 比 (-)	BET 比表面積 ( $m^2/g$ )
実施例 1	0.20	0.019	10.5	134.4	500	75	630	100	0.13	0.023	5.7	—
" 2	0.20	0.019	10.5	134.4	500	75	630	100	0.13	0.022	5.9	—
" 3	0.20	0.019	10.5	134.4	500	75	630	100	0.14	0.023	6.1	—
" 4	0.20	0.019	10.5	134.4	500	75	630	100	0.14	0.023	6.1	—
" 5	0.20	0.019	10.5	134.4	500	75	630	100	0.13	0.022	5.9	—
" 6	0.22	0.022	10.0	84.5	450	45	650	150	0.16	0.028	5.7	—
" 7	0.22	0.022	10.0	84.5	450	45	650	150	0.17	0.028	6.1	—
" 8	0.25	0.024	10.4	70.3	480	60	650	120	0.24	0.034	7.1	—
比較例 1	0.20	0.019	10.5	134.4	500	75	630	100	0.13	0.020	6.5	—
" 2	0.20	0.019	10.5	134.4	500	75	630	100	0.14	0.022	6.4	—
" 3	0.20	0.019	10.5	134.4	500	75	630	100	0.13	0.021	6.2	—
" 4	0.22	0.022	10.0	84.5	450	45	650	150	0.16	0.028	5.7	—
" 5	0.25	0.024	10.4	70.3	480	60	650	120	0.25	0.035	7.1	—
" 6	0.20	0.019	10.5	134.4	—	—	—	—	—	—	—	—
" 7	—	—	—	—	—	—	—	—	*0.17	0.12	1.4	13.8

\*はマグネタイト粒子を焼成して得られた粒状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を用いた。

固着された針状 $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粒子粉末の生成 (第1回目の処理)																	
実施例 及び 比較例	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粒子と水酸化物とからなる混合物の生成							圧密粉砕処理									
	調整前の pH (-)	種 類	検算	添加量 (wt%)	調整後の pH (-)	調整時間 (分)	線荷重 (kg/cm)	時間 (min)	検算	固着量 (wt%)	平均 長軸径 ( $\mu$ m)	平均 短軸径 ( $\mu$ m)	粒比 (-)	幾何 標準偏差 $\sigma_g$	BET 比表面積 ( $m^2/g$ )	$\alpha$ 値 (-)	
実施例 1	10.5	アルミン酸ソーダ	Al	3.00	7.1	5	60	60	Al	2.99	—	—	—	—	—	0.55	
" 2	10.8	アルミン酸ソーダ 3号水ガラス	Al SiO <sub>2</sub>	5.00 4.50	7.2	7	60	60	Al SiO <sub>2</sub>	5.01 4.46	0.13	0.023	5.7	1.36	58.8	0.58	
" 3	11.0	3号水ガラス	SiO <sub>2</sub>	0.50	6.8	3	60	60	SiO <sub>2</sub>	0.48	—	—	—	—	—	0.51	
" 4	10.7	硫酸ナトリウム 硫酸亜鉛	Al Zn	1.50 3.00	7.0	6	45	45	Al Zn	1.50 3.01	0.14	0.023	6.1	1.35	58.8	0.55	
" 5	11.0	アルミン酸ソーダ 硫酸亜鉛	Al Zn	1.00 2.00	7.5	5	60	60	Al Zn	0.99 1.98	—	—	—	—	—	0.55	
" 6	10.4	硫酸ナトリウム 3号水ガラス	Al SiO <sub>2</sub>	2.50 2.50	7.0	7	60	60	Al SiO <sub>2</sub>	2.50 2.38	—	—	—	—	—	0.57	
" 7	10.5	3号水ガラス 亜リン酸ソーダ	SiO <sub>2</sub> P	5.00 1.00	6.5	5	45	30	SiO <sub>2</sub> P	4.78 0.92	—	—	—	—	—	0.52	
" 8	11.8	3号水ガラス 硫酸アンチモン	SiO <sub>2</sub> Sb	15.00 3.00	6.5	8	75	60	SiO <sub>2</sub> Sb	13.86 3.03	0.24	0.034	7.1	1.30	42.1	0.55	

実施例	固着された針状 $\alpha - Fe_2 O_3$ 粒子粉末の生成 ( 第 2 回目の処理 )															
	$\alpha - Fe_2 O_3$ 粒子と水酸化物とからなる混合物の生成						$\alpha - Fe_2 O_3$ 粒子粉末の特性									
	調整前の pH (-)	種 類	換算	添加量 (wt%)	調整後の pH (-)	調整時間 (分)	線荷重 (kg/cm)	時間 (min)	換算	固着量 (wt%)	平均 長軸径 ( $\mu m$ )	平均 短軸径 ( $\mu m$ )	軸比 (-)	幾何 標準偏差 $\sigma g$	BET 比表面積 ( $m^2/g$ )	$\alpha$ 値 (-)
実施例 1	11.0	3号水ガラス	$SiO_2$	2.00	7.5	4	60	30	$SiO_2$	1.87	0.13	0.023	5.7	1.36	59.8	0.58
" 3	12.3	酢酸アルミニウム	Al	8.00	7.0	6	60	60	Al	7.86	0.13	0.023	5.7	1.36	58.6	0.61
" 5	12.8	コイソシリカ 硫酸チタンル	$SiO_2$ Ti	0.50 1.50	6.8	7	45	45	$SiO_2$ Ti	0.48 1.48	0.13	0.022	5.9	1.36	58.8	0.57
" 6	12.0	硫酸アルミニウム 3号水ガラス	Al $SiO_2$	2.50 2.50	7.1	6	60	60	Al $SiO_2$	2.47 2.28	0.16	0.028	5.7	1.33	45.6	0.60
" 7	11.5	アルミン酸ナトリウム 硫酸アルミニウム	Al Mg	1.00 1.00	7.0	5	30	30	Al Mg	0.99 0.86	0.17	0.028	6.1	1.32	47.1	0.55

【 0 1 0 1 】

【 表 4 】

実験例	固着された針状 $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粒子と水酸化物とからなる混合物の生成 (第1回目の処理)															
	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粒子と水酸化物とからなる混合物の生成							$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粒子粉末の特性								
	調整前の pH (-)	種 類	換算	添加量 (wt%)	調整後の pH (-)	調整時間 (分)	線荷重 (kg/cm)	時間 (min)	換算	固着量 (wt%)	平均 長軸径 ( $\mu$ m)	平均 短軸径 ( $\mu$ m)	軸比 (-)	線荷 標準偏差 $\sigma\%$	BET 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	$\alpha$ 値 (-)
比較例 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.13	0.021	6.2	1.36	59.3	0.29
" 2	—	—	—	—	—	—	60	60	—	—	0.13	0.022	5.9	1.37	58.9	0.31
" 3	11.8	アルミン酸ナシ	Al	0.50	7.1	60	—	—	Al	0.50	0.13	0.022	5.9	1.36	57.9	0.42
" 4	—	—	—	—	—	—	30	30	—	—	0.16	0.028	5.7	1.33	44.1	0.32
" 5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.25	0.035	7.1	1.31	40.6	0.32
" 6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.20	0.019	10.1	1.32	134.4	0.28
" 7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.17	0.12	1.4	1.56	13.8	0.30

注：比較例6は針状ゲータイト粒子であり、比較例7は粒状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子である。

【0102】＜磁気記録媒体用非磁性下地層の製造＞  
実施例 9～16 及び比較例 8～14；

### 【0103】 实施例 9

実施例 1 で得られた針状  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒子粉末を用いて、まず、当該  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粒子粉末と結合剤樹脂、溶剤とを混合し、固形分率 75 重量%でプラストミルを用いて 30 分間混練した。しかる後、所定量の混練物を取り出し、ガラス瓶にガラスビーズ及び溶剤とともに添加し、ペイントコンディショナーで 6 時間混合・分散を行った。

【0104】得られた塗膜組成物の最終組成は、下記の通りである。

針状  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子粉末  
スルホン酸ナトリウム基を有する

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂  
カルボキシ基を有するポリウレタン樹脂  
シクロヘキサノン

1 0 0 重量部

10 重量部

10 重量部

40. 9 重疊部

メチルエチルケトン  
トルエン

【0105】得られた塗膜組成物を厚さ14 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上にアプリケーターを用いて45 $\mu$ mの厚さに塗布し、次いで、乾燥させることにより非磁性下地層を得た。

【0106】得られた非磁性下地層の光沢は226%、表面粗度Raは8.8nm、ヤング率は125であった。

【0107】実施例10～16及び比較例8～14 10

## 102. 2重量部

## 61. 3重量部

実施例2～8及び比較例1～7で得られた針状 $\alpha$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粒子（但し、比較例6は針状ゲータイト粒子であり、比較例7は粒状 $\alpha$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粒子である。）を用いて実施例9と同様にして非磁性下地層を得た。

【0108】この時の諸特性を表5に示す。

【0109】

【表5】

実施例 及び 比較例	非磁性下地層の特性				
	非磁性粒子粉末	塗膜光沢度 45°	塗膜 表面粗度 Ra	塗膜 ヤング率 相対値	塗布膜厚み
		(%)	(nm)	(-)	( $\mu$ m)
実施例9	実施例1	226	8.8	125	3.3
" 10	" 2	212	9.2	126	3.5
" 11	" 3	218	9.2	120	3.4
" 12	" 4	206	9.6	118	3.2
" 13	" 5	199	10.0	125	3.1
" 14	" 6	193	11.8	138	3.3
" 15	" 7	181	12.6	140	3.1
" 16	" 8	176	13.8	146	3.5
比較例8	比較例1	142	22.8	85	3.5
" 9	" 2	148	20.8	90	3.5
" 10	" 3	165	16.6	98	3.3
" 11	" 4	132	24.5	95	3.3
" 12	" 5	136	23.8	98	3.6
" 13	" 6	86	33.6	82	3.4
" 14	" 7	90	42.0	60	3.3

【0110】＜磁気テープの製造＞

参考例1～10；

【0111】参考例1

実施例9で得られた非磁性下地層の上にCo被着型磁性酸化鉄粒子粉末（平均長軸径は0.19 $\mu$ m、平均短軸径は0.026 $\mu$ m、Hcは912Oe、 $\sigma_s$ は80.0emu/gである。）を用いて、まず、磁性粒子粉末と結合剤樹脂と、溶剤とを混合し、固形分率76重量%

でプラストミルを用いて30分間混練した。しかる後、所定量の混練物を取り出し、ガラス瓶にガラスビーズ及び溶剤とともに添加し、ペイントコンディショナーで6時間混合・分散を行った。

【0112】その後、研磨剤、潤滑剤及び硬化剤とを加え、さらに、15分間混合・分散した。磁性塗料の組成は下記の通りであった。

25

Co被着型磁性酸化鉄粒子粉末  
 スルホン酸ナトリウム基を有する  
     塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂  
 スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂  
 研磨剤  
 潤滑剤  
 硬化剤  
 シクロヘキサノン  
 メチルエチルケトン  
 トルエン

26

100重量部  
 10重量部  
 10重量部  
 10重量部  
 2.5重量部  
 5重量部  
 52.2重量部  
 130.5重量部  
 78.3重量部

【0113】得られた磁性塗料を実施例9で得られた非磁性下地層の上にアプリケーターを用いて15 $\mu$ mの厚さに塗布し、次いで、乾燥させることによりシート状試料片を得た。得られたシート試料片にカレンダー処理を行った後、60℃で24時間硬化反応して0.5インチ幅にスリットして磁気テープを得た。

【0114】得られた磁気テープの磁性塗布膜厚みは1.3 $\mu$ mであり、Hcは951Oe、角型比は0.90、光沢は185%、表面粗度Raは5.6nm、ヤン

グ率は135、線吸収係数は1.24であった。

【0115】参考例2~10

実施例9、11及び14並びに比較例8及び13で得られた非磁性下地層を用いて参考例1と同様にして磁気記録媒体を得た。

【0116】この時の諸特性を表6に示す。

【0117】

【表6】



磁 気 テ ー プ の 特 性									
参 考 例	使用した 下地層	使用した磁性粒子粉末	保磁力 Hc (Oe)	角型比	塗膜光沢度 45° (%)	塗膜 表面粗度 Ra (nm)	塗膜 ヤング率 相対値	磁性塗布膜 厚み ( $\mu\text{m}$ )	総吸収係数 ( $\mu\text{m}^{-1}$ )
参考例 1	実施例 9	Co 被着 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 粒子粉末 長軸径 0.19 $\mu\text{m}$ 短軸径 0.026 $\mu\text{m}$ Hc 912 Oe $\sigma_s$ 80.0 emu/g Co含有量 5.36 % Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 含有量 15.8 %	951	0.90	185	5.6	135	1.3	1.24
2	" 11		956	0.90	180	6.0	132	1.3	1.22
3	" 14		961	0.90	180	6.2	133	1.3	1.25
4	比較例 8		936	0.85	140	12.6	115	1.2	1.10
5	" 13		929	0.82	116	14.4	104	1.4	1.16
6	実施例 9	金属磁性粒子粉末 長軸径 0.12 $\mu\text{m}$ 短軸径 0.015 $\mu\text{m}$ Hc 1780 Oe $\sigma_s$ 123.8 emu/g BET 比表面積 53.4 $\text{m}^2/\text{g}$ Co含有量 5.8 % Al含有量 1.7 % Fe含有量 1.2 %	1836	0.89	246	5.2	132	1.5	1.34
7	" 11		1827	0.89	240	5.4	130	1.6	1.31
8	" 14		1830	0.88	240	6.8	130	1.5	1.25
9	比較例 8		1803	0.85	185	17.6	108	1.3	1.16
10	" 13		1790	0.84	146	28.8	93	1.4	1.15

【 0 1 1 8 】

【発明の効果】本発明に係る磁気記録媒体用非磁性下地層は前出実施例に示した通り、粒子表面に Al 又は Si 若しくは Al 及び Si の酸化物或いは水酸化物を固着したことにより、 $\alpha$  が 0.50 以上と大きく分散性に優れた針状  $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$  粒子粉末を用いたので、磁気記録

媒体用非磁性下地層としての強度と表面性に優れており、前出参考例に示した通り、その表面に磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む磁性塗料を塗布して磁気記録媒体とした場合において光透過率が小さく、その表面が平滑で厚みむらのない強度に優れた薄膜の磁気記録層が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 大杉 稔

広島県広島市中区舟入南 4 丁目 1 番 2 号戸  
田工業株式会社創造センター内

(72)発明者 森井 弘子

広島県広島市中区舟入南 4 丁目 1 番 2 号戸  
田工業株式会社創造センター内

(72)発明者 迫田 峰子

広島県広島市中区舟入南 4 丁目 1 番 2 号戸  
田工業株式会社創造センター内